

B₂ Kristal Yapıdaki OsAl Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

The investigation of the structural, electronic, elastic, thermodynamic and phonon properties of OsAl in B₂ crystal structure

Mustafa ÖZDURAN*

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 40100, Kırşehir

• Geliş tarihi / Received: 03.04.2018

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 12.06.2018

• Kabul tarihi / Accepted: 20.06.2018

Öz

OsAl bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve fonon özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, pseudopotential düzlemsel dalga yöntemiyle yoğunluk-fonksiyonel teoriye dayanan ab initio hesaplamaları yapılarak sunulmuştur. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı seçildi. Örgü sabiti, bulk modülü, ikinci dereceden elastik sabitler, elektronik band yapısı ve toplam durum yoğunlukları (DOS) gibi parametreler hesaplandı. Yapılan hesaplamalar CsCl yapıdaki OsAl'nin bir metal olduğunu göstermektedir. Elastik sabitler, zor-zorlanma ilişkisinden türetilmiştir. Fonon dispersiyon eğrileri yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisinin ilk prensip lineer tepki yaklaşımı kullanılarak elde edildi.

Anahtar kelimeler: Band yapısı, Bulk modülü, Fonon dispersiyon eğrileri, Fonon frekansları, İlk prensip hesaplamaları, Örgü sabiti

Abstract

A theoretical study of structural, electronic, elastic, thermodynamic and phonon properties of OsAl compound is presented by performing ab initio calculations based on density-functional theory using pseudopotential plane wave method. The generalized-gradient approximation (GGA) is chosen for the exchange–correlation energy. The calculated structural parameters, such as the lattice constant, bulk modulus, second-order elastic constants, the electronic band structures and the related total density of states and charge density are presented. The calculations predict that OsAl is a metal in CsCl phase. The elastic constants were derived from the stress–strain relation. Phonon-dispersion curves were obtained using the first principles linear-response approach of the density functional perturbation theory.

Keywords: Band structure, Bulk modulus, Phonon-dispersion curves, Phonon- frequencies, Ab initio calculations, Lattice constant

* Mustafa ÖZDURAN; mozduran@ahievran.edu.tr; Tel: (0286) 280 47 07; orcid.org/0000-0003-4347-5906

1. Giriş

İntermetalik bileşikler; yüksek erime noktaları, yüksek sıcaklıklarda oksitlenme direnci, dayanıklılık ve süperiletken özelliklerinden dolayı ilgi çekmişlerdir (Hein vd., 1969; Rapp vd., 1974). Osmiyum çok düşük sıkıştırılabilirliğe ve yüksek bulk modülüne sahip platin gurubuna ait yoğun ve sert bir metaldir. Platin grubunda (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) diğer elementler gibi Osmiyum da çeşitli kimyasal reaksiyonlar için yüksek katalitik potansiyele sahiptir. Dolma kalem uçları, alet mili, elektrik kontağı vb. yüksek sürtünmeli uygulamalarda kullanılır. Acharya ve ark. (Acharya vd., 2014) ab-initio Tam Potansiyel Lineer düzlem dalgası Metodu (FP-LAPW) kullanarak B₂ yapısındaki OsAl'in yapısal, termal elektronik ve elastik özelliklerini rapor etmişlerdir. OsAl bileşiğinin faz dengesi, Katrych vd. (2007) tarafından Toz X-ışını kırınımı (PXRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX) kullanılarak incelenmiştir. Xing vd. (2012), ilk prensip hesaplamalarını kullanarak ısıya dayanıklı TM ve TM3 (T = Ti, Zr, Hf; M = Rh, Ru, Ir, Pd, Pt, Os) intermetalik otuz altı ikili geçiş metalinin temel-durum yapısal faz kararlılıklarını ve entalpilerini araştırmışlardır. Edshammar (Edshammar, 1965), X-ışını kırınım teknikleri ile OsAl, OsAl₂, Os₂Al₃ ve Os₄Al₁₃ bileşiklerinin yapısal özelliklerini ölçmüştür. Spokas ve ark. tarafından OsAl için nükleer manyetik rezonans ölçümleri yapılmış (Spokas vd., 1970) bu materyalin 8 ve 12 MHz de ve 4.2 ile 300 K arası sıcaklıklarda, nükleer manyetik rezonans frekansında değişim (the Knight shift), nükleer spin örgü gevşeme oranı ve yoğunluk gibi özelliklerini incelemiştir.

İntermetalik bileşiklerin teknolojik uygulamaları için fiziksel özellikleri anlamak kimyasal davranışları ile ilgili alaşım sistemlerinin tam bir araştırması önemlidir.

Bu çalışma da, OsAl bileşiğinin elastik sabitler, titreşimsel özellikleri ve bant yapıları gibi fiziksel özelliklerinin, Kuantum ESPRESSO kodu (Giannozzi, vd., 2009.) ve Quasi Harmonik Yaklaşım (QHA) yoluyla düzlem dalga pseudo-potensiyel yoğunluk fonksiyonel teori yöntemi ile araştırılmasına odaklanıldı (Isaev, 2009).

2. Metod

Ab initio hesaplamaları, yoğunluk-fonksiyonel teori (DFT) üzerine kurulu olan Quantum-

Espresso (Giannozzi, vd., 2009) paket programı ile yapıldı ve pseudopotansiyeller OsAl bileşiği için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdev, vd., 1966) tarafından önerilen genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanıldı. Elektron-iyon etkileşimi ultrasoft Vanderbilt pseudo potansiyeliyle tanımlandı (Vanderbilt, 1990). Tek parçalı fonksiyonlar, tüm özelliklerin uygunluğunu tamamen yakınsamak için yeterli olan 40 Ry'lik kinetik enerji kesme değerine ayarlanmış bir düzlemsel dalga temelinde genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu için, kinetik enerji kesintisi 400 Ry'ye kadar ölçüldü. Hesaplamalarda kullanılan indirgenemez Brillouin bölgesindeki (BZ) k-nokta sayısı 60 olarak alındı. Fermi yüzeyine kadar tamamlama smearing tekniği (Methfessel ve Paxton, 1989) ile yapıldı ve $\sigma=0.02$ Ry smearing parametresi seçildi. Fonon dispersiyonları ve durumların yoğunluğu titreşimlerini elde etmek için 4 x 4 x 4 q-noktalı kafes üzerinde sekiz dinamik matris hesaplandı.

Keyfi dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, bu kafes üzerindeki Fourier dönüşümü kullanılarak değerlendirildi.

Isı kapasitesi ve Debye sıcaklığı, yarı harmonik yaklaşımı (QHA) aracılığıyla elde edilen fonon frekanslarından çeşitli sıcaklıklarda hesaplandı.

3. Bulgular

OsAl, Pm-3m uzay grubu ile CsCl (B₂) yapısında kristalleşir. İki atomun koordinatları Os için (0, 0, 0) ve Al için (0.5, 0.5, 0.5) noktalarıdır. Örgü sabitleri ve bulk modülünün basınca göre türevleri, toplam enerji değerlerinin Murnaghan denklemi (Murnaghan, 1944.) ile fit edilmesiyle elde edilmiştir. OsAl'nin, B, C₁₁, C₁₂, C₄₄, B' için hesaplanan değerler Tablo 1'de verilmiştir. OsAl'nin bulk modülü ve bulk modülünün basınç türevi için sadece bir teorik veri mevcutken deneysel herhangi bir veri yoktur. OsAl için FP-LAPW metot ile hesaplanan bulk modül değeri ile mevcut hesaplanmış olan arasındaki fark yaklaşık %3.8'dir. Bu fark oldukça uygun bir aralıktadır.

OsAl için örgü sabitinin hesaplanan değeri mevcut verilerle iyi bir uyum içindedir. Elastik sabitler, bir malzemenin stres altında nasıl davrandığını açıklayan önemli parametreler olup kübik kristaller için, üç bağımsız elastik sabit (C₁₁, C₁₂ ve C₄₄) vardır ve mekanik kararlılık koşulları

$$C_{11} + C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0 \text{ 'dır.}$$

Tablo 1. B₂ kristal yapıdaki OsAl bileşiğinin hesaplanan örgü vektörleri (Å), bulk modül, bulk modülünün basınca göre türevleri ve ikinci dereceden elastik sabitler (GPa).

Ref.	a(Å)	B	B'	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	G	B/G
OsAl								
Bu çalışma	3.017	229.293	4.32	332.993	177.443	138.826	114.405	2.004
FP-LAPW. (Acharya)	3.020	238	4.55	352.37	181.57	179.62	133.06	1.78
Deney (Edshammar)	3.001	-	-	-	-	-	-	-

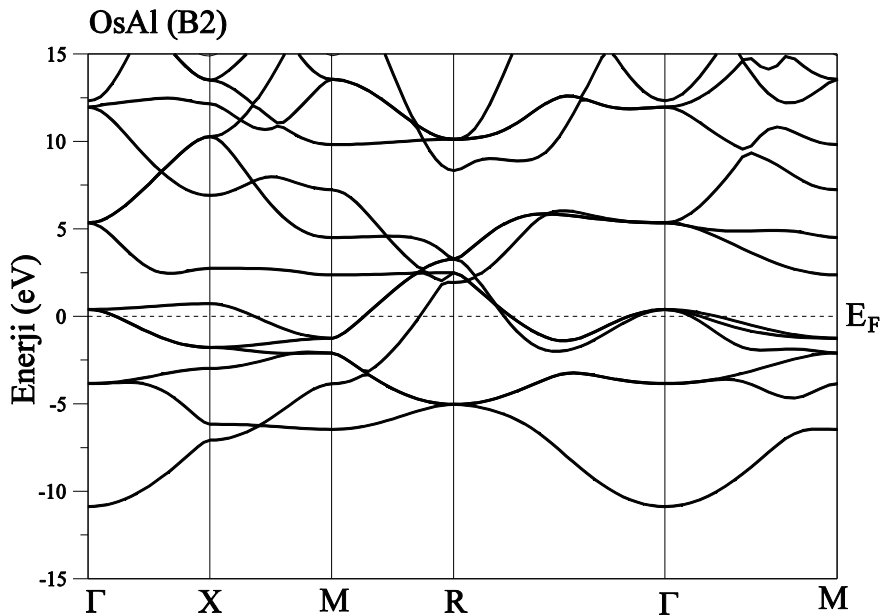
Elastik sabitler ve bulk modülünün hesaplanması için daha önce yayınlanan işlemleri ve formülleri kullandık (Arıkan, 2015, Al, 2017 ve Al, 2018). OsAl'ın süneklik ve kırılmalık özelliklerini araştırmak için bulk modülünün kesme (Shear) modülüne oranı (B/G), hesaplanmıştır. Bu oran, materyallerdeki kırılma aralığı derecesinin ampirik bir kriteri olarak düşünülebilir (Pugh, 1954). B/G oranı 1.75'ten büyükse malzeme sünek, 1.75'ten küçükse, o materyal kırılmalık gösterir. OsAl için B/G değeri 2.00'dır ve bu değer malzemenin sünek yapıda olduğunu göstermektedir. Öte yandan, bu malzemenin kesme modülünün (G) hesaplanan değeri mevcut FP-LAPW metot ile hesaplanan değerden %16.3 daha küçüktür. Bu da Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları için oldukça anlaşılabilir bir değerdir.

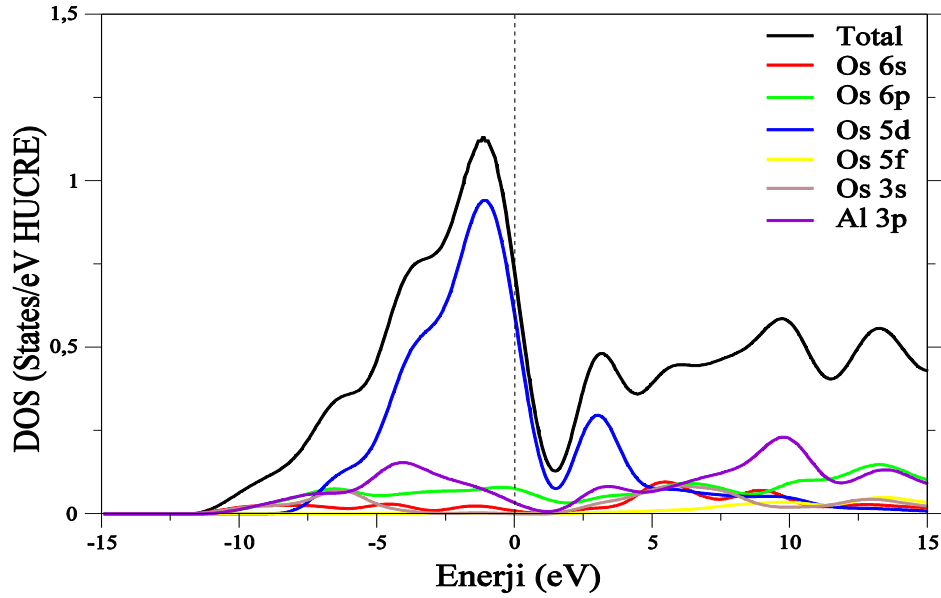
Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) kullanılarak, basit kübik Brillouin bölgesinde (BZ) yüksek simetri yönleri boyunca, OsAl'nin B₂ fazı için $E_F = 0$ seçilerek hesaplanan bant yapıları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Bu bileşik için band durumlarının karakterleri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları (DOS)

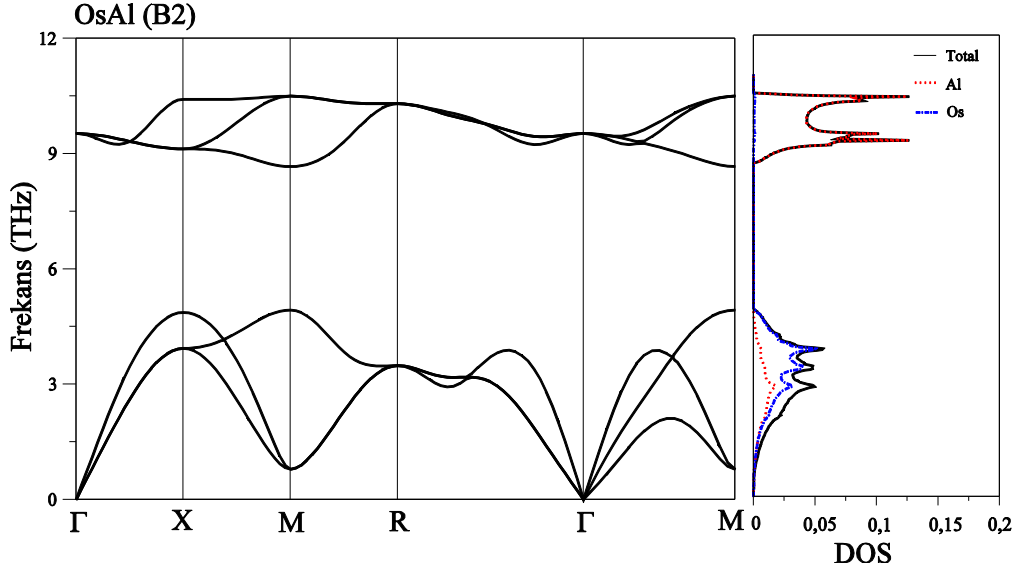
hesaplanarak Şekil 2'de verilmiştir. Fermi düzeyinde toplam ve kısmi yoğunlukta (DOS) boşluk olmadığı görülmektedir.

Bundan dolayı Fermi seviyesi boyunca çeşitli yönlerde geçen bantların varlığı malzemenin metalik davranış sergilediğini gösterir. Sonuçlar, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunun baskın katkılarının Os-5d durumundan geldiğini göstermektedir. Osmiyum elementi, oksitlenme ve korozyona karşı dayanıklı olduklarından ve nadir bulunduklarından dolayı altın ve gümüş ile birlikte değerli metaller sınıfındadır. Os-tabanlı bileşiklerin deneysel bulguları oldukça pahalı olabilmektedir. Ab initio metot ise hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan hesaplama yapabilmektedir. OsAl bileşiğinin fonon spektrumlarının deneysel verileri henüz mevcut değildir. Fonon spektrumu bilgisi, faz geçişi, termodinamik, kararlılık ve termal özellikler gibi çeşitli malzeme özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Şekil 3, B₂ fazında OsAl için fonon dispersiyon eğrilerini ve durum yoğunluklarını göstermektedir.

**Şekil 1.** B₂ fazında OsAl için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri boyunca elektronik bant yapısı.



Şekil 2. B₂ fazında OsAl için toplam ve kısmi durum yoğunluk eğrisi.

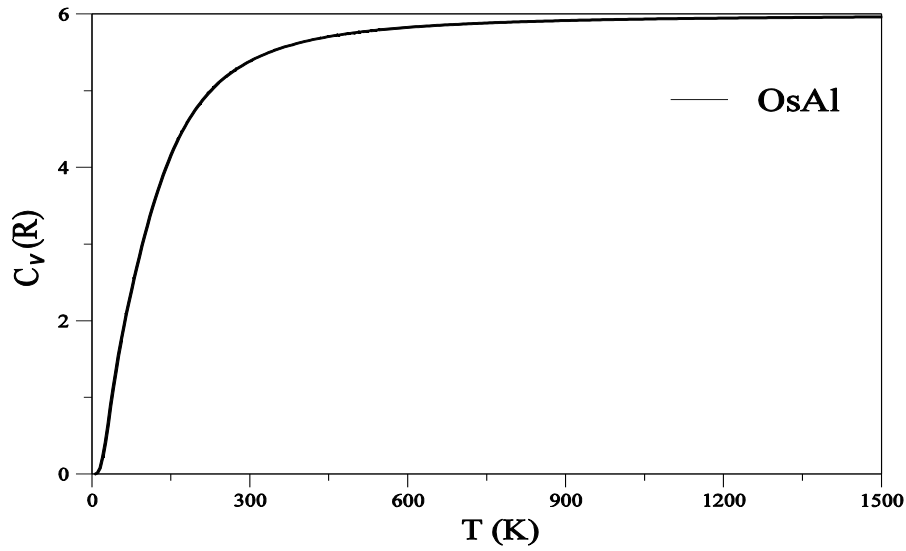


Şekil 3. B₂ fazında OsAl için fonon dispersiyon eğrilerini ve durum yoğunlukları

OsAl'in birim hücresi iki atom içerdiğinden toplam 6 tane fonon dalına sahiptir. Simetriden dolayı, Γ -X ve M- R- Γ temel simetri yönleri boyunca fonon dallarının sayısı azalır. Tüm fonon frekansları pozitif ve hiçbir fonon dalının sıfır frekansın altında olmadığından, bu OsAl bileşiğinin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. Os ve Al'nin atomlarının kütle oranlarından dolayı, OsAl için akustik ve optik dallar arasında bir bant boşluğu vardır. M noktasındaki bu boşluğun değeri yaklaşık 4.218 THz olarak ölçülmüştür. Kısmi fonon durum yoğunluklarından OsAl için optik frekans bölgesinin büyük kesimi Al atomlarından, diğer taraftan akustik frekans bölgesinin büyük kesimi ise Os atomlarından kaynaklanır. Bu malzemenin

fonon hesaplamaları, gelecekteki teorik ve deneysel çalışmaların yorumları için kesinlikle yararlı olacaktır.

Şekil 4' de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak OsAl bileşiğinin sabit hacimde ısı kapasitesi (C_v) hesaplanması görülmektedir. Isı kapasitesi C_v doyum noktasına ulaşmadan önce 0-300 K arasında hızlı bir şekilde artmaktadır. Hesaplanan ısı kapasitesi C_v yüksek sıcaklık bölgesinde Dulong-Petit limitine (Petit, ve Dulong, 1819) yaklaşmaktadır. Sıcaklık 300 K'nin üzerine çıktığında C_v fonksiyonunun sabit değere ulaştığı görülmektedir. Optik ve akustik modlar ısı kapasitesi üzerinde büyük etkilere sahiptir.



Şekil 4. B₂ fazda OsAl bileşiğinin sabit basınçta farklı sıcaklıklarda hesaplanan ısı kapasitesi.

4. Sonuç ve Tartışma

Uzun kullanım ve yüksek sıcaklık için, malzemelerin iyi bir faz kararlılığı ve oksidasyon direncinin yanı sıra süneklik ve tokluk gibi iyi mekanik özelliklere sahip olması gerekir. Bu çalışmanın amacı, DFT'nin GGA içindeki *ab-initio* psudepotansiyel metod kullanılarak OsAl bileşiğinin yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve fonon özelliklerinin incelenmesidir. OsAl bileşik örgü sabiti, bulk modülü ve elastik sabitleri hesaplanmış ve mevcut literatür ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan elastik sabitlerinden, OsAl bileşiğinin mekanik olarak kararlı olduğu görülmüştür. Pugh'un kırılma/süneklik kriterine göre, burada çalışılan OsAl materyalinin sünek bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. OsAl'nin bant yapısının büyük kesimi Fermi seviyesi yakınlarında durum yoğunlukları için Os atomunun 5d durumlarının sağladığı bulunmuştur. GGA hesaplamaları, OsAl bileşiğinin B2 yapısı için metalik bileşik olduğunu göstermektedir. OsAl bileşiklerinin yoğunluk-fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu eğrilerinden dinamik olarak kararlı olduğu görüldü. OsAl bileşiğinin akustik dalları neredeyse tamamen Os atomlarının titreşimlerinden gelirken, optik dallar çoğunlukla Al atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. OsAl bileşiklerinin elde edilen fonon hesaplamaları, gelecekteki deneysel ve teorik çalışmaların yorumları için kesinlikle yararlı olacaktır. Sonuç olarak, sabit hacimdeki sıcaklığa farklı sıcaklıklarda örgü ısı kapasitesi rapor edilmiştir.

Kaynaklar

- Acharya, N., Fatima, B., Chouhan, S.S. ve Sanyal, S.P., 2014. First Principles Study on Structural, Electronic, Elastic and Thermal Properties of OsAl and OsSi. *Advanced Materials Research*, 1047, 71-77.
- Al, S. ve Arıkan, N., 2017. Kübik AlLiSi yapıdaki XMnSb (X=Au ve Ir) bileşiklerinin yapısal, mekanik ve dinamik özellikleri. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(3), 16-22.
- Al, S., Arıkan, N., Demir, S. ve İyigör A., 2018. Lattice dynamic properties of Rh₂XAl (X=Fe and Y) alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 531, 16-20.
- Arıkan, N., Charifi, Z., Baaziz, H., Uğur, Ş., Ünver, H. ve Uğur, G., 2015. Electronic structure, phase stability, and vibrational properties of Ir-based intermetallic compound IrX (X=Al, Sc, and Ga). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 77, 126-132.
- Edshammar, L.E., 1965. The Crystal Structures of Os₂Al₃ and OsAl₂. *Acta Chemica Scandinavica*, 19, 871-874.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A.D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A.,

- Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P. ve Wentzcovitch, R.M.J., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.
- Hein, R.A., Cox, J.E., Blaugher,, R.D. ve Waterstrat, R.M., 1969. Superconducting behavior of A15 compounds. *Solid State Communications*, 7, 381-384.
- Katrych, S.O., Petyukh, V.M., Bondar, A.A. ve Steurer, W., 2007. Physicochemical materials research. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 46, 357-364.
- Methfessel, M. ve Paxton, A.T., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40, 3616.
- Murnaghan, F.D., 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 30(9), 244-247.
- Perdev, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- Petit, A.T., ve Dulong, P.L., 1819. Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413.
- Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine*, 45, 823-843.
- Rapp, O., Invarsson, J. ve Claeson, T., 1974. Search for superconductivity in Laves phase compounds. *Physical Letters A*, 50, 159-160.
- Spokas, J.J. Sowers, C.H. Van Ostenburg, D.O. ve Hoeve, H.G., 1970. Nuclear Magnetic Resonance in Cubic Equiatomic Group-VIII Aluminides. *Physical Review B*, 1, 2523-2531.
- Vanderbilt, D.,1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, R7892.
- Xing, W., Chen, X-Q., Li, D., Li, Y., Fu, C.L., Meschel, S.V. ve Ding, X., 2012. First-principles studies of structural stabilities and enthalpies of formation of refractory intermetallics: TM and TM₃ (T=Ti, Zr, Hf; M=Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). *Intermetallics*, 28, 16-24.